

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-008188

(43) Date of publication of application : 12.01.1996

(51) Int.CI. H01L 21/203

 H05B 33/10

(21) Application number : 07-025408

(71) Applicant : PLANAR SYST INC

(22) Date of filing : 14.02.1995

(72) Inventor : VELTHAUS KARL-OTTO

 OBERACKER ACHIM T

 SEY-SHING SUN

 TUENGE RICHARD T

 MAUCH REINER H

 SCHOCK HANS WERNER

 WENTROSS RANDALL C

(30) Priority

 Priority number : 94 195999

 Priority date : 14.02.1994

 Priority country : US

(54) METHOD FOR MULTISOURCE REACTIVE DEPOSITING OF BLUE EMISSION PHOSPHORESCENT MATERIAL LAYER FOR ACTFEL DEVICE

(57) Abstract:

PURPOSE: To crystalline blue emission phosphorescent material layer for AC, TFEL devices on a low-cost flat panel borosilicate glass substrate by heating the substrate up to a specified temp. and depositing at least one of deposit source chemical materials of specified II and III metals including at least one compd. of them.

CONSTITUTION: At least one of deposit source chemical materials of II and III group metals is deposited as a crystal on a substrate heated up to 400-800°C; the II metal MII is selected from among Mg, Ca, Sr and Ba and III group metal MIII is selected from among Al, Ga, and In. As a deposited layer MIIMIIIX4: RE is deposited; X is S or Se, RE includes a rare earth activator dopant selected between Ce and Eu.

特開平8-8188

(43)公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl.⁶
 H 01 L 21/203
 H 05 B 33/10

識別記号 庁内整理番号
 Z 9545-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-25408
 (22)出願日 平成7年(1995)2月14日
 (31)優先権主張番号 08/195999
 (32)優先日 1994年2月14日
 (33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591039160
 ブレイナー システムス インコーポレーテッド
 PLANAR SYSTEMS, INC
 ORPORATED
 アメリカ合衆国オレゴン州 97006 ピーバートン ノースウェスト コンプトン
 ドライブ 1400
 (72)発明者 カルルーオットー ヴェルタウス
 ドイツ連邦共和国 73033 ゲッピングン
 ガルテンシュトラーセ 31
 (74)代理人 弁理士 杉村 晓秀 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 A C T F E L 装置用の青色放射リン光物質層のマルチソース反応性堆積方法

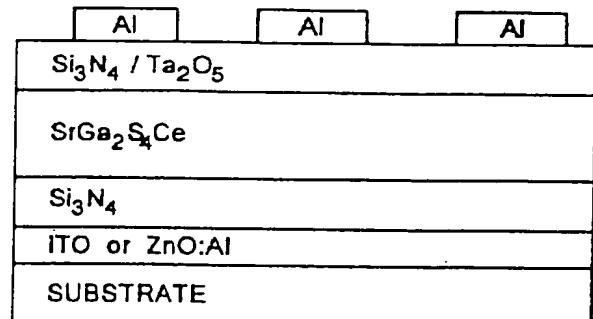
(57)【要約】

【目的】 フラットパネルホウケイ酸塩ガラス基板上へのA C T F E L 装置用の結晶性青色放射リン光物質層の改良製造方法を提供する。

【構成】 次の一般式:

 $M^{II}M^{III}{}_2X_4 : RE$

(式中、 M^{II} はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムより成る群から選ばれる第II族の金属； M^{III} は、アルミニウム、ガリウム及びインジウムから成る群より選ばれる第III族の金属； X はセレン及びイオウから成る群より選ばれ； RE はセリウム及びユーロピウムから成る群より選ばれる希土類活性剤ドーパントを含む)で表わされるリン光物質層を含むA C T F E L 装置用のリン光物質層を製造するにあたり、上記基板を400°C~800°Cの温度に加熱し、上記第II族の金属又は上記第III族の金属の堆積ソース化学物質の少なくとも1種が化合物である堆積ソース化学物質の1種以上を堆積させることにより上記加熱基板上に上記リン光物質層を結晶体の形態で形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な基板及び次の一般式：
 $M^{II}M^{III}{}_2X_4 : RE$

(式中、 M^{II} はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムより成る群から選ばれる第II族の金属； M^{III} は、アルミニウム、ガリウム及びインジウムから成る群より選ばれる第III族の金属； X はセレン及びイオウから成る群より選ばれ； RE はセリウム及びユーロピウムから成る群より選ばれる希土類活性剤ドーパントを含む)で表わされるリン光物質層を含むAC-TFEL装置用のリン光物質層を製造するにあたり、上記基板を400°C～800°Cの温度に加熱し、上記第II族の金属又は上記第III族の金属の堆積ソース化学物質の少なくとも1種が化合物である堆積ソース化学物質の1種以上を堆積させることにより上記加熱基板上に上記リン光物質層を結晶体の形態で形成する工程を含むことを特徴とするAC-TFEL装置用のリン光物質層の製造方法。

【請求項2】 上記 M^{II} の上記堆積ソース化学物質が $M^{II}X$ であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 上記 M^{III} の上記堆積ソース化学物質が $M^{III}{}_2X_3$ であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 各上記堆積ソース化学物質が蒸発ソースであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 各上記堆積ソース化学物質を同時に蒸発させるのにエフュージョンセルを用いることを特徴とする請求項2又は3記載の方法。

【請求項6】 各上記エフュージョンセルはクヌーセンセルであることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 各上記クヌーセンセルはオリフィスを形成し、前記オリフィスを選択的に開口及び閉鎖するシャッターを有し、各上記クヌーセンセルを予め決定された温度にまで加熱し、その後上記シャッターを予め決定された時間の間開口することを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】 各上記堆積ソース化学物質はスパッタリングソースであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項9】 透明な基板及び次の一般式：

$M^{II}M^{III}{}_2X_4 : RE$

(式中、 M^{II} はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムより成る群から選ばれる第II族の金属； M^{III} は、アルミニウム、ガリウム及びインジウムから成る群より選ばれる第III族の金属； X はセレン及びイオウから成る群より選ばれ； RE はセリウム及びユーロピウムから成る群より選ばれる希土類活性剤ドーパントを含む)で表わされるリン光物質層を含むAC-TFEL装置用のリン光物質層を製造するにあたり、

(a) 上記第II金属又は上記第III金属の堆積ソース化

2
 学物質の少なくとも1種が化合物である多数の堆積ソース化学物質の各々を、不活性ガス雰囲気下で選択的に開閉し得るシャッターを有する各エフュージョンソースとして設置し、前記シャッターを閉鎖し；

(b) 次いで上記基板と、各上記エフュージョンソースを減圧チャンバ内に設置し、上記減圧チャンバを排気し；

(c) 次いで上記基板と各上記エフュージョンソースを、各々予め決定された温度に加熱して加熱基板と各上記エフュージョンソース中に化学物質蒸気を形成し、

(d) 次いで各上記エフュージョンソースのシャッターを予め決定された時間の間、開口して、上記化学物質蒸気が上記加熱基板上にリン光物質層を形成することを可能とし、上記予め決定された時間後に、上記シャッターを閉鎖し；

(e) 次いで上記基板を冷却し、上記チャンバを大気圧に通気することを特徴とするAC-TFEL装置用のリン光物質層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エレクトロルミネンス薄膜の製造方法に関し、特に青色放射リン光物質薄膜のマルチソース反応性堆積方法に関する。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】 フルカラーの薄膜エレクトロルミネンスフラットパネルディスプレイに用いるのに適切な青色放射リン光物質は、従来においても開示されているものがある。サン(Sun)らの米国特許出願第07/668,201号には、スパッタリング堆積法により製造された青色放射リン光物質膜、 $CaGa_2S_4 : Ce$ が開示されている。しかし、堆積されたフィルムはアモルファスフィルムであり、従って後堆積高温熱アニールが、当該堆積フィルムを結晶化するため不可欠である。前記の必要不可欠なアニール条件下では、高価な高温ガラスセラミック基板のみが寸法安定性を維持することができる。従って、スパッタリング堆積法は、従来のフラットパネルディスプレイ基板である、あまり高価でないホウケイ酸塩ガラス基板を用いることができない。

【0003】 堆積したフィルムの結晶構造は、基板温度により影響され、比較的高い基板温度が望ましい。しかし基板温度を高温にすることにより、該フィルムを单一ソースから堆積させた場合には、フィルム中にある元素の不足を生ぜしめることとなる。従って、約300°Cより高い基板温度で、单一の堆積源を用いるスパッタリング堆積により形成された $M^{II}Ga_2S_4 : Ce$ フィルムは、ガリウム及びイオウが不足している。

【0004】 Eu —又は $EuCl_3$ —ドープト CaS リン光物質を製造するための低温蒸発法は、マウチ(Mauc)らによる“ Eu —又は $EuCl_3$ —ドープト CaS を

基体とする薄膜エレクトロルミネセンス装置の製造”、アクタ ポリテクニカ スカンジナビカ (Acta Polytechnica Scandinavica) 、アプライド フィジックスシリーズ (Applied Physics Series) 170、227 (1990) に開示されている。このドープトリン光物質層は、クラファイトを基体とするエフュージョンソースから、カルシウム、イオウ及びドーパントを同時蒸発させることにより堆積される。ニール (T. Nire) による “ZnS 及び SrS 薄層エレクトロルミネセンス装置用のマルチソース堆積方法”、エレクトロルミネセンス、スプリングガーブロシーディングズ イン フィジックス (Springer Proceedings in Physics) 38巻、180 (1989) に、青色放射リン光物質 SrS : Ce の堆積に関するマルチソース堆積方法が開示されている。この SrS : Ce のリン光物質層は、3種のソース : Sr, S, Ce 又は Sr, S, CeC₁₃ を用いることにより；及び4種のソース : Sr, S, Ce, KC₁ 又は Sr, S, Ce, K₂S を用いることにより製造できる。しかし、Sr, Ga, S 及び CeC₁₃ ソースを用いるマルチソース反応性堆積方法において SrGa₂S₄ : Ce フィルムを堆積することは、不可能であった。その理由は、過剰のガリウムがフィルム上で液滴に分離し、得られるエレクトロルミネセンス装置の信頼性を劣すからである。

【0005】従って、従来のフラットパネルホウケイ酸ガラス基板上に AC TFE L 装置用の結晶性青色放射リン光物質層の改良製造方法が所望されている。

【0006】

【課題を解決するための手段】青色放射リン光物質の製造に関する上記課題は、次の一般式 $M^{II}M^{III}{}_2X_4 : RE$ (式中、M^{II} はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれる第II族の金属、M^{III} はアルミニウム、ガリウム及びインジウムから成る群より選ばれる第III族の金属、X はイオウ及びセレンから成る群より選ばれ、RE はセリウム及びユーロピウムから成る群より選ばれる希土類活性剤ドーパントを含む) で表わされる AC TFE L 装置用のリン光物質層を製造するマルチソース反応性堆積方法を提供する本発明により解決される。このリン光物質フィルムは、第II族の金属又は第III族の金属の堆積ソース化学物質の少なくとも1種が化合物である、1種以上の堆積ソース化学物質を堆積することにより、400° ~ 800°C の温度に加熱した基板上に結晶体の形態で堆積される。

【0007】従って、本発明の方法においては、高い結晶化度を有するリン光物質薄膜を基板上に形成し、これにより後堆積熱アニールの必要性を削減し、従って従来のホウケイ酸塩ガラス基板の使用を可能にする。更に、第II族の金属又は第III族の金属のソース化学物質の1種を化合物として提供することにより、過剰の第II族又

は第III族の金属の液滴が全くない化学量論のフィルムが形成される。更に、第II族の金属又は第III族の金属のソース化学物質の1種が化合物である場合には、全ての元素が不足していることのない化学量論のフィルムを、各成分元素又は化合物のフラックスを制御することにより、高温の基板温度で製造することができる。

【0008】

【実施例】本発明を図面を参照しながら次の好適な実施例により説明する。図1において、TFE Lパネルはガラス基板を含み、該ガラス基板は、例えば図示するように透明なインジウムすず酸化物 (ITO) 電極層又は ZnO : Al 電極層を支持する。ITO電極層の上部に、窒化シリコン (Si₃N₄) 層又は、他の適切な絶縁誘電層を堆積する。かかる他の適切な絶縁誘電層には、シリコンオキシ窒化物 (SiON) 、アルミニウムーチタン酸化物 (ATO) 又はバリウムーチタンタル酸化物 (BT) がある。図示はされていないが、核形成層又はバリア層を、SrGa₂S₄ : Ce のリン光物質層を堆積する前に、前記誘電層の次に堆積することもできる。第2誘電層を、頂部のアルミニウム電極を堆積する前に、前記リン光物質層の上部に堆積することもできる。

【0009】図1に示すように、ストロンチウム金属がストロンチウム反応体用のソースとなる場合には、TFE L装置中に窒化ケイ素絶縁体を使用することが望ましい。その理由は、ストロンチウム金属が酸化物絶縁層と反応することができるからであり、その結果退色フィルム及びルミネセンス特性に乏しいフィルムを得ることになるからである。他の AlN, GaN 又は BN のような非酸化物絶縁体は、ストロンチウム蒸気と反応することなく、これらも良好なエレクトロルミネセンス特性を提供する。窒化物層を、リン光物質層及び絶縁酸化物誘電体との間に、バリア層として代わりに用いることも可能である。

【0010】図2は、化学量論の $M^{II}M^{III}{}_2X_4 : RE$ (式中、M^{II} はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれる第II族の金属、M^{III} はアルミニウム、ガリウム及びインジウムから成る群より選ばれる第III族の金属、X はイオウ又はセレンを示し、RE は Ce³⁺ 又は Eu²⁺ を含む。) で表わされるリン光物質フィルムを製造するのに用いることができるマルチソース反応性堆積方法の概略を示す。図2に示したように、基板及び堆積ソース化学物質を、当該基板及び堆積ソース化学物質を加熱するためのヒーターとともに減圧チャンバ内に設置する。これらのソース化学物質を、例えばエフュージョンソースで設置し、これにより同時に蒸発させることができる。各エフュージョンソースの温度は個々に制御され、従って各堆積ソース化学物質のフラックスは個々に制御される。例えばエフュージョンソースからの、化合物若しくは元素のフラックス又は蒸発の速度を変化させることによりエフュ

ジョンソースの温度を変化させることができる。

【0011】基板の温度は別に制御され、所望する場合には、該温度は例えば堆積フィルムの結晶構造に影響が及ぶ約400°C～約800°C程度、又は基板が軟化若しくは変形する温度にまで変化させることができる。基板及び各ソース化学物質の温度を別々に制御するため、化学量論の結晶性フィルムを堆積するのに最適な条件を得ることができる。M^{II}又はM^{III}ソースが化合物の場合、過剰のM^{IV}はフィルム上で液滴を形成することなく、また、得られるフィルムはいかなる元素をも不足とすることもない。

【0012】減圧チャンバは排気されており、基板及びソースは各々の選定された温度に各々加熱されている。例えばSrGa₂S₄ : Ceのようなリン光物質層を、クヌーセン(Knudsen)セルのようなエフュージョンソースから、堆積ソース化学物質Sr, S, Ga₂S₃及びCeC₁₃を同時に蒸発させることにより堆積する。図2に概略的に示されるように、Ce活性剤ドーパントの+3価を補償してチャージするために、例えばNa, K, Zn, Cl又はFのような補助活性剤ドーパントを含むことが望ましい。リン光物質フィルム層の結晶化度及び形態性を制御するために、過剰のイオウを用いてリン光物質層を堆積させることも望ましい。

【0013】かかるマルチソース反応性堆積法は、各堆積ソース化学物質の個々の温度及びフラックスの制御を可能にする。前記制御は、高温の基板温度で化学量論のリン光物質フィルムを製造するために必要である。リン光物質フィルムの成分のフラックス制御が可能である他のマルチブルソース堆積法、例えばマルチソーススパッタリング法及び化学蒸着法も堆積法として許容できる。

【0014】例えばIn₂S₃, In₂Se₃, Ga₂Se₃, Al₂S₃及びAl₂Se₃のような他の第II族の金属硫化物及びセレン化物ソースを、Ga₂S₃の代わりに使用して、SrIn₂S₄ : Ce, SrIn₂Se₄ : Ce, SrGa₂Se₄ : Ce, SrAl₂S₄ : Ce及びSrAl₂Se₄ : Ceリン光物質フィルムを各々堆積することもできる。例えばCa及びBaのような他の第II族の金属ソースをSrの代わりに使用して、対応するアルカリ土類チオガレート、チオアルミニート又はチオインデンートリン光物質フィルムを堆積することもできる。代わりに、CaS, SrS, BaS, CaSe, SrSe, BaSeのような第II族の金属硫化物又はセレン化物ソースを、その金属元素の金属ソースに代替して使用することができる。これらのフィ

ルムのユーロピウムドーピングは、ホスト格子の結晶域作用に依存して緑色又は青色のエミッションを形成することができる。

【0015】次いで更に他の好適例を記載する。

ストロンチウムチオガレート:セリウムフィルムの製造
ストロンチウム金属、イオウ、CeC₁₃及びGa₂S₃の堆積ソース化学物質を、不活性雰囲気下、各々クヌーセンセルに装入して重壺を測定した。当該クヌーセンセルを、減圧チャンバに移行させる。該チャンバには、リン光物質フィルムが堆積されるガラス基板と、各ソース及び前記基板を加熱する抵抗加熱ヒーター又はランプヒーターが内蔵されている。

【0016】このチャンバを圧力 1×10^{-7} ミリバールにまで減圧する。該基板を、温度600°C～650°Cに加熱する。この温度は、前記基板に接触している熱電対により測定する。

【0017】上記クヌーセンセルソースを、約10分間で次に示す温度に加熱する。

イオウ : 260°C

20ストロンチウム : 620°C

CeC₁₃ : 740°C

Ga₂S₃ : 910°C

上記各温度は、各クヌーセンセルに接触している熱電対を用いて測定する。全てのソースの温度は、上記した各所望温度で約15分間安定させ、各セルのシャッターを開口する。堆積する間の上記チャンバ圧力は、 5×10^{-6} ～ 5×10^{-5} ミリバールである。

【0018】当該シャッターを、上記条件での30分間の蒸発の後、閉鎖する。基板と堆積源用のヒーターを止め。基板及び堆積源温度が≤50°Cになった際、減圧チャンバを大気圧に換気して開口する。

【0019】上記したように製造したストロンチウムチオガレート:セリウムフィルムは、駆動周波数1kHzで、 $20\text{cd}/\text{m}^2$ のL₈₀ルミナンス及び $10\text{cd}/\text{m}^2$ のL₄₀ルミナンスを示した。青色放射SrGa₂S₄ : Ce EL装置のCIE座標は、x = 0.14, y = 0.13であった。

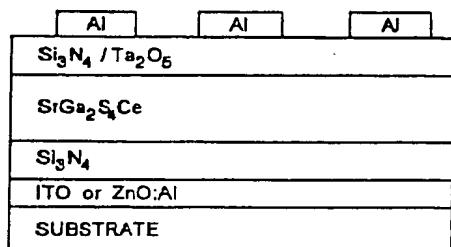
【0020】

【図面の簡単な説明】

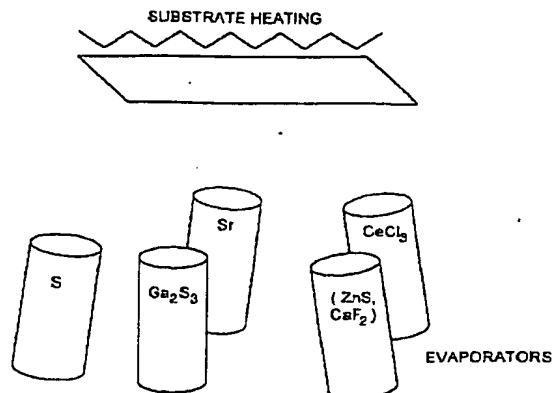
【図1】本発明の方法により製造した青色放射リン光物質層を示すAC-TFEL装置の側面断面図である。

【図2】本発明を用いたマルチソース堆積法の概略を示す概略図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 ティー アヒム オベラッカー
ドイツ連邦共和国 71116 ゲルトリンゲ
ン・シェーンバッハシュトラーセ 1
(72)発明者 セイーシン サン
アメリカ合衆国 オレゴン州 97007 ビ
ーバートン エスダブリュー ナイティン
グール シーティ 15375
(72)発明者 リチャード ティー トウエング
アメリカ合衆国 オレゴン州 97123 ヒ
ルスボロー エスダブリュー エッガー
ロード 30336

(72)発明者 ライナー ハー マッハ
ドイツ連邦共和国 70197 シュトゥット
ガルト ルシュトラーセ 63
(72)発明者 ハンス-ヴェルナー ショック
ドイツ連邦共和国 70563 シュトゥット
ガルト アム ヴァルグラーベン 18
(72)発明者 ランデール シー ウェントロース
アメリカ合衆国 オレゴン州 97201 ポ
ートランド エスダブリュー トウエルブ
ス アヴェニュー 3405